

Best Available Copy

Rec'd PCT/PTO

PCT/JP03/10428

22 FEB 2005

19.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 3 9 7 2 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 9 7 2 3]

出 願 人
Applicant(s): 大同特殊鋼株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

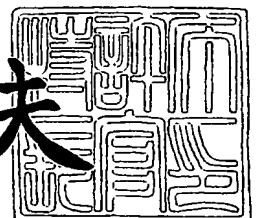
REC'D 03 OCT 2003

WIPO PCT

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0211601D

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 30 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 浦 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 30 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 高木 忍

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 30 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 新川 雅樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 30 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 八木 伸一

【特許出願人】

【識別番号】 000003713

【氏名又は名称】 大同特殊鋼株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅原 正倫

【電話番号】 052-212-1301

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709416

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用金属部材とその製造方法及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、

A u よりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面に A u 膜が形成されており、該主表面に続く端面が切断面とされるときに、前記切断面の前記金属基材が露出している面の幅が 1 m m 以下であることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 2】 電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、

A u よりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面に A u 膜を形成したのち、該金属基材が部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工されたものであることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 3】 前記電極は板状であり、その第一主表面で前記固体高分子膜に接触しているものであって、前記電極の第二主表面に接触して配置されるときに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 4】 電解質としての固体高分子膜と、その第一主表面で接触して配置される板状の電極の、第二主表面と接触して配置され、A u よりも卑な金属にて構成される板状の金属基材の前記電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部の先端が前記電極と接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとして使用され、

前記金属基材の、前記電極と接触する前記凸部の先端面と、該先端面以外の主表面領域とのいずれにも膜厚 1 ～ 5 0 0 n m の A u 膜が形成されていることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 5】 前記 A u 膜には、前記基材の露出領域が分散形成されている

ことを特徴とする請求項 4 に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 6】 前記金属基材は、 $\text{pH} 1$ 、温度 80°C の硫酸溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、少なくとも活性態電位域と不動態電位域とが形成され、不動態電位域でのアノード電流密度が $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となる材質にて構成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 7】 前記金属基材は、少なくとも Cr を含有することを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 8】 前記金属基材は、含有される Cr の含有量を WCr (重量%) とし、 Mo の含有量を WMo (重量%) として、 $\text{WCr} + 3.3\text{WMo} \geq 10$ を満足する Fe 基合金又は Ni 基合金にてなることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 9】 燃料電池の使用中に、 pH が $1 \sim 6$ となる硫酸酸性の環境下に配置されることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 10】 電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 11】 電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材の製造方法であって、

Au よりも卑な金属にてなる板状の金属基材の表面に Au 膜を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工することにより成形することを特徴とする燃料電池用金属部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用金属部材とその製造方法及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池としては、固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池及び熔融炭酸塩形燃料電池等がある。これらのうちで固体高分子形燃料電池は、低温の作動が可能であり小型化及び軽量化が容易であるので、燃料電池自動車への搭載が考えられている。この固体高分子形燃料電池は、プロトンを輸送するための固体高分子電解質を、一対の電極によりはさみこんで単位電池としている。そして、通常これらの単位電池を電氣的に直列に接続するためのセパレータが、電極の外側に配置されている。このセパレータには、電極に燃料ガス（水素ガス）あるいは酸化剤ガス（空気）を接触させるために、燃料ガスを導通させるための凹凸が形成されており、セパレータに形成される凸部と電極の表面が接触して、凹部に燃料ガスが導通するようになっている。セパレータの材質としては、従来、カーボン製のものが通常用いられてきたが、燃料電池のコスト低下、小型化及び軽量化を実現するためにステンレス鋼製のものも使用されている。

【0003】

ところで、ステンレス鋼等の金属製のセパレータを採用すると、以下のような問題が生じる可能性がある。つまり、固体高分子形燃料電池は電解質に水分を含んでおり、この水分がセパレータに接触すると、このセパレータの腐食が進行してしまうのである。また、酸化剤ガスが直接接触するような領域においても腐食がおこりやすい。セパレータが腐食すると、その部分での電気抵抗が増加してしまい、燃料電池の出力が低下してしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、セパレータの腐食を防止するために、様々な工夫が試みられている。例えば、特開2001-68129号公報、特開2000-021418号公報、特開平10-228914号公報には、ステンレス鋼等の金属にてなるセパレータの表面にAuメッキを所定厚さ施したものが開示されている。特にこれらの中でも、特開2001-68129号公報には、セパレータの表面に形成された金メッキのピンホールをローラー加圧して封止したり、樹脂により封止したりすることで、セパレータの基材が完全にAuメッキにより覆われるようにして、セパレータの防食性を向上させようとしたものが開示されている。一方で、特開平

10-228914号公報においては、セパレータをなす金属基材の、電極と直接接触する領域に、膜厚が0.01~0.06 μm と比較的薄いAuメッキを部分的に形成することにより、防食性を維持しつつ電極との接触抵抗を低減できるセパレータが開示されている。

【0005】

しかしながら、特開2001-68129号公報に開示されているセパレータは、Auメッキの前に下地メッキを行い、Auメッキに形成されるピンホールをなくすために、比較的厚いAuメッキを形成し、さらに形成されたAuメッキに対してローラー加圧して製造されているので、製造工程が多くなるとともに、Auの使用量も多くなる。一方、特開平10-228914号公報に開示されているものにおいても、Auメッキを電極と直接接触する部分に部分的に形成しているため、製造工程の簡略化という点で不利である。また、電極と接触しない凹部（ガス流通路とされる）にはAuメッキが形成されていないので、この領域に酸化剤ガスが接触したときの防食性が十分に得られない可能性がある。さらに、特開2001-68129号公報及び特開平10-228914号公報に開示されている燃料電池用セパレータは、両方ともセパレータとなる金属基材を切断した後、Auメッキを形成しており、分断された個々の金属基材に対してメッキ処理を行わなければならないという製造工程上の不便さがある。

【0006】

本発明は、十分な防食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用金属部材及びその製造方法を提供し、さらにこの燃料電池用金属部材を有する燃料電池を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決しようとする手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明の燃料電池用金属部材の第一は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜が形成されており、該主表面に続く端面が切断面とされるとともに、切断面の金属基材が露出している面の幅が1mm以下であることを特徴とする。

【0008】

さらに、本発明の燃料電池用金属部材の第二は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜を形成したのち、該金属基材が部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工されたものであることを特徴とする。

【0009】

そして、上記のような第一及び第二の燃料電池用金属部材を製造するための本発明の方法は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材の製造方法であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の表面にAu膜を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工することにより成形することを特徴とする。

【0010】

従来、防食性を増すためにセパレータとなる金属基材の表面にAu膜を形成する際に、金属基材を例えばセパレータの形状に成形したのちに、Au膜を形成していたのは、以下の理由によるものと考えられる。つまり、金属基材にAu膜を形成したのちに、該金属基材を成形すると、既に形成されているAu膜にクラックが生じたり、金属基材を切断したときに切断面が形成され、これらの領域で金属基材が露出してしまう結果、露出する金属基材が腐食してしまうと考えられていたからである。実際に、前述した公報においても、Auメッキに形成されるピンホールは、金属基材が露出する部分であり、この部分で金属基材の腐食が進行するため、これらの露出部は敬遠されるべきものであるという主張がされている。

【0011】

そこで、本発明者は、以下のような実験を試みた。すなわち、セパレータとなる金属基材の材質としてSUS316Lを採用し、その金属基材をセパレータの形状に成形するまえに、該金属基材の表面に膜厚100nm程度のAu膜を形成し、その後該金属基材を腐食液に浸漬した。セパレータの端面は切断面とされ、該切断面において金属基材の露出している領域が存在する。腐食液は、pHが2

、温度が100℃の硫酸溶液であり、浸漬時間は168時間とした。そして、該実験後の金属基材の切断面を観察した。すると、金属基材が露出している切断面においても、金属基材の変色等は起こっておらず、金属基材の腐食は観察されなかった。この結果より、燃料電池のセル本体部と接触して配置される金属部材において、金属基材の表面が腐食環境中に露出していても、Au膜がその領域に存在していれば、該金属基材の露出領域が必ずしも腐食されるわけではないことがわかる。そして、本発明者は、金属基材にAu膜を形成した後に、該金属基材を切断しても、上記の実験で示された通り、防食性の十分な燃料電池用金属基材が得られることを見出し、本発明の完成に至った。このような方法を採用すれば、例えば帯状の金属基材の表面のように、比較的広い範囲の領域に対して、一括してAu膜を形成することができるので、Au膜の形成工程を簡略化することができる。さらに、このように製造される本発明の燃料電池用金属部材においては、例えば電極と直接接触するような領域、あるいは酸化剤ガス（例えば空気）等の腐食環境に直接接触する領域に、金属基材が露出する部分があっても、防食性が良好に得られるので、ピンホール形成を抑制するために、Au膜の形成後にローラー加圧を行ったり、比較的厚い（例えば1μm程度）Au膜を形成したりする必要もない。そのため、より一層製造が簡便となるとともに、使用されるAuの量を軽減することができ、安価な燃料電池用金属部材を実現することができる。そして、金属部材の切断面において、金属基材の露出する面の幅が1mm以下であれば、金属基材の腐食を十分に抑制することができることがわかった。金属基材の露出する面の幅が1mmを超えると、切断面における金属基材の露出領域が広くなりすぎ、該切断面において十分な防食性を実現することができない。

【0012】

さらに、上記第一及び第二の燃料電池用金属部材は、以下のような部材とすることができる。つまり、燃料電池の電極は板状であり、その第一主表面で固体高分子膜に接触しているものであって、電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が電極に接触し、凹部が電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとすることができる。このように、セパレータはセル本体の電極

に接触して配置されるので、電極に供給される燃料ガスや酸化剤ガスと接触する可能性がある。さらに、電解質としての固体高分子膜から硫酸イオンが溶出することもあるので、特に腐食されやすい部材である。そのため、特に防食性を高める必要があり、本発明の好適な適用範囲となる。

【0013】

また、本発明の燃料電池用金属部材の第三は、電解質としての固体高分子膜と、その第一主表面で接触して配置される板状の電極の、第二主表面と接触して配置され、Auよりも卑な金属にて構成される板状の金属基材の電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部の先端が電極と接触し、凹部が電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとして使用され、金属基材の、電極と接触する凸部の先端面と、該先端面以外の主表面領域とのいずれにも膜厚1～500nmのAu膜が形成されていることを特徴とする。

【0014】

前述にて説明したように、例えば電極と直接接触するような、腐食が起こり易い領域において、金属基材が露出している部分があっても、金属基材の腐食は進行しないが、腐食が懸念される領域にAu膜が全く形成されていないと、金属基材は十分に防食されない。そのため、特開平10-228914号公報に開示されている燃料電池用セパレータのように、電極と接触するように配置され、電極と接触する側の主表面に凹凸が形成されているようなセパレータにおいて、電極と接触しない、例えば電極に燃料ガスや酸化剤ガスを供給するためのガス流通路となる凹部に、Au膜が形成されていないと、この部分が腐食される可能性がある。そこで、本発明の第三の燃料電池用金属部材においては、このような領域にもAu膜を形成するようにして、該領域の腐食を抑制するようにしている。なお、このように電極と直接接触しないような領域においても、この領域が完全にAu膜にて覆われている必要はなく、ピンホールやクラック等、金属基材の露出部が存在していてもよい。そのため、形成されるAu膜の膜厚を、ピンホールの形成が生じ易い500nm以下と比較的薄い範囲に設定することができる。しかし、膜厚が1nm未満では、Au膜の形成量が少なすぎ、金属基材の腐食を十分に

防止することはできない。一方で、500nmを超えると、Auの使用量が増すとともに、製造にも時間がかかるので、本発明の目的にそぐわないものとなる。

【0015】

上記のような燃料電池用金属部材において、腐食環境に晒されることになる領域に、通常では腐食するはずの金属基材が露出していても金属基材が腐食しないのは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、燃料電池の各部材として配置されたとき、該燃料電池のために腐食環境となる領域で、Au膜が形成されており、かつ、金属基材が露出していると、この金属基材とAu膜とで局部電池が形成される。この局部電池により、金属基材の腐食環境中における電極電位が不働態域に移り、金属基材の表面が不働態化して、金属基材の表面における腐食が抑制される結果となる。

図7を用いてさらに詳細に説明する。図7は、ある特定の金属基材における電位—pH図を模式的に示すものである。例えば、本発明の燃料電池用金属部材が配置される腐食環境が、pHが1のとき、この腐食領域に金属基材だけが存在する場合、その水素標準電極を基準とする電極電位E(V)がE1(V)となるとする。この電極電位E1は、pHが1において腐食域にあるので、この場合、この金属基材は腐食してしまう。しかしながら、腐食環境中において、金属基材が露出するように、Au膜を金属基材の表面に形成すると、この金属基材とAu膜とにより、金属基材をアノード極、Au膜をカソード極とする局部電池が形成される。図7(b)は、アノード分極曲線iaとカソード分極曲線icを示すものである。このときAu膜は、カソード極におけるカソード反応を促進させるような触媒として作用し、カソード反応電流が大きくなる結果、カソード分極曲線icが高電流側にシフトして、アノード極の電極電位がE2となる。この電極電位E2が、図7(a)に示すように、不働態域であれば、金属基材が露出していても、pH1の環境中で、金属基材の腐食は抑制されるのである。

【0016】

上記のような機構により、腐食が抑制される金属基材としては、pH1、温度80℃の硫酸溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、少なくとも活性電位域と不動態電位域とが形成され、不動態電位域でのアノード電流が100

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となる材質にて構成されているものとすることができる。すなわち、 $\text{pH}1$ の環境下で少なくとも不動態域になるような電位の範囲が存在すれば、前述にて説明したAu膜との局部電池の形成により、腐食環境中でも、金属基材の電位が上昇して不動態域となることが可能である。

一方で、金属基材としては、 $\text{pH}1$ の条件でのアノード分極曲線に、活性態電位域が形成されているものを使用するのが好ましい。そもそも $\text{pH}1$ の環境中で、活性態電位域がないということは、その環境中で腐食されないことを示す。そのような金属は、一般的に高価であり、該金属にてなる金属基材に、さらにAu膜を形成するのは、さらなるコストの上昇を招き好ましくない。

不動態電位域において、アノード電流の電流密度が、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であれば、腐食速度も十分に低く、十分な耐食性を有するものとすることができる。

【0017】

なお、金属基材の腐食が抑制されるのは、Au膜と金属基材とが、腐食環境中にて互いに接触することで、局部電池が形成されるためである。そのため、燃料電池用金属部材をなす金属基材が、燃料電池に組みこまれたときに、該金属部材の表面と接触するような部材の表面にAu膜を形成しておき、両者が燃料電池にアセンブリされたときに、金属基材とAu膜とが互いに接触するような形態を採用することも可能である。この場合、燃料電池用金属部材としては、前述のように、不動態電位域を形成する金属基材を採用し、その表面にはAu膜を形成しないようにする。

【0018】

さらに、上記のような本発明の燃料電池用金属部材を使用して、本発明の燃料電池を構成することができる。すなわち、本発明の燃料電池は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、本発明の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする。このような燃料電池は、それに使用される燃料電池用金属部材の腐食が防止されるので、十分な寿命を有するとともに、得られる電力も低下しにくい。さらに、より安価な部材にて構成することができるので、低コストの燃料電池を構成することができる。

【0019】

なお、本発明の燃料電池用金属部材は、燃料電池の使用中に、pHが1～6となる硫酸酸性の環境下に配置されるものとしてすることができる。たとえば、固体高分子膜として、スルホン酸基を有するものが使用される場合がある。固体高分子膜は湿った状態で使用されるため、この場合、固体高分子膜から硫酸イオンが溶出することがある。そのため、この固体高分子膜の近傍に配置されるような金属部材が、硫酸酸性雰囲気さらされる可能性もあり、pHが1～6の硫酸酸性雰囲気にて、金属基材の腐食が防止できれば、燃料電池用金属部材として、十分な防食性を有することになる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明の燃料電池用金属部材が使用される燃料電池の概要を説明するものである。該燃料電池1は、電解質として固体高分子膜3を採用した固体高分子形燃料電池1である。具体的に、固体高分子膜3はスルホン酸基を含むフッ素樹脂とすることができる。該燃料電池1は、固体高分子膜3を挟む一対の電極2、4を有し、該固体高分子膜3と電極2、4とによりなるセル本体5を有する。そして、電極2、4は、その第一主表面2a、4aにて固体高分子膜3と接触しており、第二主表面2b、4bと接触する形態で電極2、4の外側に板状のセパレータ10が配置されている。該セパレータ10はこのセル本体5を直列的に接続する役割を有するとともに、セル本体5に燃料ガス及び空気ガスを供給するために配置されている。本実施の形態においては、このセパレータ10が本発明の燃料電池用金属部材である。なお、セル本体5とセパレータ10との間に、燃料ガス及び酸化剤ガスのリークを防止するために、ガスケットが配置されるが、図1では省略している。なお、これらセル本体5とセパレータ10とを単位セルUとして、この単位セルUが冷却水流通基板11を介して、複数積層されて燃料電池スタック1とされる。単位セルUはたとえば50～400個程度積層され、その積層体の両端に、単位セルUと接触する側から、導電性シート9、集電板8、絶縁シート7及び締め付け板6がそれぞれ配置されて、燃料電池スタック1とさ

れる。集電板 8 と複数のセパレータ 10 とは直列に接続され、複数のセル本体 5 からの電流が集められることになる。本明細書においては、上記単位セル U と燃料電池スタック 1 とを燃料電池の概念に含むとする。なお、図 1 においては、導電性シート 9、集電板 8、絶縁シート 7 及び締め付け板 6 等、それぞれの部材が離間した状態で描かれているが、これらの部材は、例えばボルト等により互いに固定されている。

【0021】

図 2 は、本発明の燃料電池用金属部材としてのセパレータ 10 の概略を示すものである。図 2 (a) に示すように、セパレータ 10 は板状に形成され、その主表面に、凸凹が形成されており、セパレータ 10 の凸部 14 の先端側が電極に接触する形態となっている。そして、セパレータ 10 の凹部 15 が、電極 2、4 に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路 21 (図 1 も参照) とされる。また、このガス流通路 21 の両端に開口部が形成され、それぞれ反応ガス流入口 22、反応ガス流出口 23 とされる。各セパレータ 10 に形成される反応ガス流入口 22 及び反応ガス流出口 23 の位置が、それぞれ一致するようにセパレータ 10 が積層される。さらに、図 2 (b) に示すように、セパレータ 10 は、金属基材 13 の主表面に Au 膜 12 が形成されてなるものであって、凸部 14 の先端面 14a に加えて、電極 2、4 と接触する予定のない凹部 15 (非接触領域) の側面 15a 及び底面 15b にも Au 膜 12 が形成されている。さらに、Au 膜 12 の膜厚は 1 ~ 500 nm とされている。また、Au 膜 12 は Au メッキ膜 12 である。

さらに、金属基材 13 の電極 2、4 と接触しない領域を非接触領域としたとき、この非接触領域の 90% 以上が、Au メッキ膜 12 が形成されている Au メッキ領域とされている。このように、電極との非接触領域に Au メッキ膜 12 が 90% 以上形成されているので、例えば、燃料ガスあるいは酸化剤ガスが流通する凹部においても、該酸化剤ガスや、固体高分子膜 3 から溶出する硫酸イオンに基づく腐食を抑制することができる。

さらに、セパレータ 10 は、図 2 (c) に示すように、その主表面 10a に続く端面 16 が切断面 16 とされ、その切断面 16 の一部において、Au メッキ膜

12が形成されておらず、セパレータ10の金属基材13が露出する領域が存在する。金属基材13が露出している面の幅は1mm以下となっている。

なお、セパレータ10を構成する金属基材13は、前述したように、pH1の条件でアノード分極曲線を測定したとき、該アノード分極曲線に、図7(b)に示すように、少なくとも活性態電位域と不動態電位域が形成されているものである。

【0022】

また、Auメッキ膜12は、金属基材13上に直接形成されている。一般的に金属の表面にAuをメッキする場合、金属基材とAuメッキ膜12との間に下地メッキ膜を形成するのが通常である。この下地メッキにより、ピンホール等の形成のないAuメッキ膜12が形成される。しかしながら、本発明においては、Auメッキ膜12に形成されるピンホールは抑制する必要がないので、下地メッキ膜なしにAuメッキ膜を形成することができる。このように形成された、燃料電池用金属部材としてのセパレータ10においては、Auメッキ膜12が形成されているAuメッキ領域に、金属基材13の露出領域が分散形成されている構造となる。これにより、製造工程が簡便となるとともに、コストの低下も実現することができる。

【0023】

さらに、金属基材13は、具体的には、少なくともCrを含有するものとしてすることができる。Crは、不動態化する金属としてよく知られており、このCrが含有される金属基材13においては、図7(b)に示すアノード分極曲線において、不動態電位域を形成する。この場合、Crの含有量をWCr(重量%)として、Moの含有量をWMo(重量%)として、 $WCr + 3.3 WMo \geq 10$ を満足するのがさらに好ましい。このように、Crに加えてMoも金属の不動態化を促進するので、金属基材13中に含有されていてもよい。そして、 $WCr + 3.3 WMo$ を不動態形成能としたとき、この不動態形成能が10重量%以上であれば、pH1の腐食環境に晒されても、Auメッキ膜12との局部電池の形成で、電極電位が不動態電位域に移動するのに十分である。なお、金属基材13を構成するFe基合金としては、特にステンレス鋼とすることができる。そのほかにも、金属基材1

3は、Ti、あるいはTi基合金とすることもできる。

【0024】

金属基材として採用できるステンレス鋼、Fe基合金あるいはNi基合金、Ti、あるいはTi基合金の具体例を以下に列挙する。

Ti又はTi基合金：純Ti、Ti-22V-4Al。

ステンレス鋼：SUS430、SUS304、SUS305、SUSXM7、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L、SUS317J1、SUS310S、SUSJ5L。

Fe基合金：Incoloy 800。

Ni基合金：Inconel 600、NCH1。

【0025】

以下、上記のようなセパレータ10の製造方法について説明する。まず、金属基材13は、あらかじめ帯状に形成されているものとする。そして、この帯状に形成されている金属基材13の主表面に対してAu膜12を形成し、その後セパレータ10としての形状に加工する。Au膜は、電解メッキにより形成することができる。図3は、帯状の金属基材17に対してAu膜12を電解メッキにより形成するための装置の概略を示すものである。メッキ浴槽B内にはメッキ浴SLが収容されている。Auメッキ膜12を形成するためのメッキ浴SLとしては、例えば、シアン化金カリウム溶液とすることができるが、これに限られるものではない。このようなメッキ浴槽B内に、送りロール50により帯状の金属基材17を導入し、メッキ浴槽Bの内部に保持されている電極55、55に通電しつつ、電極55、55の間に金属基材17を送入することにより、導入された金属基材17の表面にAuメッキ膜12を形成することができる。このとき、浴温、溶液の濃度や金属基材17の搬送速度等を調節して、膜厚が1～500nmのAuメッキ膜12が形成されるようにする。このように、成形加工前において帯状の金属基材17に対してAuメッキ膜12を形成すれば、広い範囲に対して一括してAuメッキ膜12を形成することができるので、製造能率の向上が期待できる。また、本実施の形態においては、Auメッキ膜12を選択的に形成する必要が無いので、そのための特別な処置は必要無く、金属基材17の主表面全面にAu

メッキ膜 12 が形成される。

【0026】

上記のように、帯状の金属基材 17 に Au メッキ膜 12 を形成したのち、該金属基材 17 を、図 4 に示すように、セパレータ 10 の形状を反映した切断予定線 18 に沿って切断する。これにより、主表面 10a に続く端面 16 が切断面 16 とされる金属基材 10 を得ることができる。こののち、個々に切り出された金属基材 10 に対して、プレス加工することによって、主表面に凹凸を形成し、燃料電池用のセパレータ 10 とすることができる。

【0027】

さらに、本実施の形態においては、金属基材 17 を切断する際に、図 5 (a) に示すように、帯状の金属基材 17 を台座 20 上に載置して、金属基材 17 の表面に切断刃 19 を当接させ、この切断刃 19 を金属基材 17 に対して押しつけながら切断するようにしている。これにより、金属基材 13 において、切断面 16 とされる端面 16 に沿って、Au メッキ膜 12 が伸びて、該端面 16 の一部を覆う形となる。特に上記の方法によれば、切断面 16 (端面 16) において、金属基材 13 が露出している面の幅を 1 mm 以下とすることができる。このように、本実施の方法によれば、切断面 16 (端面 16) の大部分が Au メッキ膜 12 にて覆われることになり、かつ、切断面 16 (端面 16) の一部において金属基材 13 の最小量が露出する形態となる。さらに、Au メッキ膜 12 が形成された金属基材 13 を切断する場合は、図 5 (b) に示すように、帯状の金属基材 17 の両主表面にそれぞれ切断刃 19 を当接させ、これらの対向する切断刃 19 を互いに接近させるようにして、該金属基材 17 を切断するようにしてもよい。これにより、図 5 (a) に示す方法よりもさらに小さい露出量とすることができる。

【0028】

さらに、図 5 (b) のように、金属基材 13 の両面から切断刃 19 により、金属基材 13 を切断する場合、図 6 (a) のようにすることもできる。すなわち、図 4 に示す切断予定線において、該切断予定線周縁を、圧縮部材 25 により薄くしておき、この薄くなった切断予定線に、切断刃 19 を当接させるようにして、切断する。また、燃料電池用セパレータには、ガス流通口 23 や、互いに重ね合

せるときのためのアライメントホール等の開口部が形成される。このような開口部においては、図6 (b) のように、開口部27が形成される領域の周辺を、圧縮部材25により薄くしておき、この領域においてプレス26により打ち抜き加工することにより形成することができる。なお、上記のように切断予定線周縁を薄くする場合、金属基材13の厚さを0.1mm以下まで薄くしておくのがよい。図6 (a)、(b) のような方法によれば、形成されるセパレータ10の端面16や、開口部27の端面28において、金属基材13が露出する面の幅を1mm以下、さらには0.1mm以下とすることが可能となるのである。

【0029】

さらに、図6 (b) のように開口部27を上記のような方法により形成する場合は、形成される開口部27と略相似形であって、寸法の大きい形状を軸断面の形状として有する棒部材29を、形成されている開口部27に、該断面形状と開口部27の形状とが対応するように、開口部27に差し込むのがよい。このようにすることで、開口部27の端縁が、棒部材29が指しこまれる向きに屈曲することになり、開口部27の端面28において、金属基材13の露出領域をさらに減少させることができる。ひいては、金属基材13が全く露出しないようにすることも可能である。なお、図6 (a) に示す場合においても、同様に、端縁を丸めるようにしてもよい。

【0030】

なお、本実施の形態においては、燃料電池用金属部材として、セパレータ10について説明しているが、本発明はこれに限られるものではなく、燃料電池に使用され、腐食される可能性のある金属部材であれば、他のものにも適用することができる。

【0031】

なお、金属基材13の腐食が抑制されるのは、Au膜12と金属基材13とが、腐食環境中にて互いに接触することで、局部電池が形成されるためである。そのため、燃料電池用金属部材をなす金属基材13が、燃料電池に組み込まれたときに、該金属部材13の表面と接触するような部材の表面にAu膜12を形成しておき、両者が燃料電池1にアセンブリされたときに、金属基材13とAu膜1

2 とが互いに接触するような形態を採用することも可能である。この場合、燃料電池用金属部材としては、前述のように pH 1 の条件で測定されたアノード分極曲線において、不動態電位域を形成する金属基材 13 を採用し、その表面には Au 膜 12 を形成しないようにすることもできる。

【0032】

すなわち、燃料電池 1 としては、電解質としての固体高分子膜 3 と、該固体高分子膜 3 の両側を挟みこむ一对の電極 2、4 とよりなるセル本体 5 を有し、かつ構成部材として金属部材を有する燃料電池 1 において、前記金属部材の表層部を構成する金属よりも貴で、かつ前記金属部材の表層部での腐食反応における酸素還元反応及び水素イオン還元反応を活性化させる金属触媒が、前記金属部材とは別の担持部材の表面に担持され、前記金属部材が前記金属触媒を介して前記担持部材と接しているものを採用することができる。

【0033】

金属部材がセパレータ 10 の場合を挙げれば、以下のような構成を採用することができる。つまり、図 1 に示す単位セル U において、電極 2、4 のセパレータ 10 と接触する側に、図 8 に示すように、ガス拡散層 32 が設けられており、該ガス拡散層 32 のセパレータ 10 と接触する側に金属触媒としての Au が膜状に形成されている。このように、Au 膜 30 がセパレータ 10 の表面に接触することによって、局部電池が形成され、セパレータ 10 が、固体高分子膜 3 からの水分や酸化剤ガス等と直接接触しても該セパレータ 10 の腐食が抑制される。このとき、ガス拡散層 32 が担持部材とされる。

【0034】

このガス拡散層 30 は、セパレータ 10 の凹部 15（ガス流通路 21）を介して、電極 2、4 に供給される燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、電極 2、4 の固体高分子膜 3 と接触する側に形成されている触媒層 31 に、より広い範囲で進入するようにするために設けられるものである。このガス拡散層 30 を透過した燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、触媒層 31 に進入したとき、これらが酸化あるいは還元されて、起電力が生じる。触媒層 31 には、電極 2、4 における電池反応（負極での酸化反応及び正極での還元反応）を活性化させる触媒が担持されている

。この電池反応を活性化させる触媒としては、本実施の形態の場合、Ptが採用されている。

【0035】

Au膜30は、ガス拡散層32の表面に、多孔質にて形成されているものとすることができる。Au膜30により、燃料ガスや酸化剤ガスの導通が遮断されてはいけないためである。そのため、ガス拡散層32とセパレータ10との接触する領域（セパレータ10の凸部14の先端面）において、金属触媒30がセパレータ10の一部の表面に接触することになる。

【0036】

さらに、電極2、4とセパレータ10との間に、図示しない多孔性導電性シートが、電極2、4とセパレータ10とそれぞれ接触する形態で配置されており、多孔性導電性シートのセパレータ10と接触する面に金属触媒としてのAuが膜上に形成され、該多孔性導電性シートが担持部材とされるものを例示することもできる。

【0037】

さらに、多孔性導電性シートは、金属触媒としてのAuより卑な金属にてなり、多孔性導電性シートの両面にAu膜が担持されているものとすることができる。この場合、多孔性導電性シートが、金属触媒としてのAuより卑な金属と該金属触媒（Au）との合金にてなるものとすることができる。

【0038】

さらに、電極のセパレータと接触する側に、ガス拡散層が形成されており、該ガス拡散層が前記多孔性導電性シートとして形成されているものとしてもよい。

【0039】

【実施例】

以下、本発明の効果を調べるために、以下の実験を行った。まず、表1に示す材質にて構成された金属基材をそれぞれ帯状に形成し、該帯状に形成された金属基材の表面に対して、図3に示す方法により、膜厚が100nmまでのAuメッキ膜を形成した。そして、Auメッキ膜が形成された金属基材を、図5(a)に示す方法により切断し、さらにプレス加工を行って、図2に示すようなセパレー

タを作製した。セパレータは、50mm×40mmの長形状である。なお、切断面において、金属基材の露出している面の幅が1mm以下となっていた。これら作製されたそれぞれのセパレータに対し、硫酸溶液中において腐食試験を行った。試験条件としては、以下の通りである。すなわち、pHが2、温度が100℃の硫酸溶液中に、上記のセパレータを168時間浸漬させた。このような硫酸酸性の雰囲気は、図1の燃料電池に使用されるセパレータが、燃料電池の使用中に晒される環境を想定したものである。そして、試料を取り出した後に、ピンホール、クラック、及びセパレータの切断面（端面）部における腐食及び変色の度合いを、外観観察又は硫酸溶液の変色を観察することにより評価した。結果を表1に示す。金属基材の腐食、変色、及び硫酸溶液の変色が観察されなかったものを○、これらの腐食及び変色が観察されたものを×として評価している。

【0040】

【表 1】

	供試金属基材	ニッケル	クロム	モリブデン	鉄	銅	タンタル	チタン	アルミニウム	腐食試験結果	クロム+モリブデン*3.3
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%		wt%
チタン	チタン							100		○	0
チタン合金	Ti-22V-4Al							74	4	○	0
クロム	クロム		100							○	100
オーステナイト系SUS	3I7J5L (904L)	25	20	7	48					○	43.1
オーステナイト系SUS	3I7L	14.39	18.65	3.25	63.71					○	29.4
オーステナイト系SUS	3I7J1	13	17	3	67					○	26.9
オーステナイト系SUS	310S	19.22	24.7		56.08					○	24.7
オーステナイト系SUS	316	12	17	2	69					○	23.6
ニッケル基合金	NCH1	78	21							○	21
ニッケル基合金	I800	32	20.5		46	0.3				○	20.5
オーステナイト系SUS	304	9	19		72					○	19
オーステナイト系SUS	305	12	18		70					○	18
オーステナイト系SUS	XM7	9	18		69	3				○	18
フェライト系SUS	430		17		83					○	17
オーステナイト系SUS	DSN8	14.24	16.06		69.7					○	16.1
ニッケル基合金	I600	75.18	15.31		9.1	0.6				○	15.3
ニッケル基合金	M400	65			2	32				×	0
ニッケル基合金	ニッケル	100								×	0
炭素鋼	炭素鋼				100					×	0
	アルミニウム合金 A5052		0.2		0.23	0.2			>99	×	0.2

【0041】

表1により、金属基材として、少なくともCrを含有し、さらにWCr+3.3 WMo \geq 10を満足するFe基合金及びNi基合金を採用した本実施例においては、金属基材の腐食及び変色は観察されなかった。さらに、Crの単体にて金属基材を構成する場合でも、同様に金属基材の腐食及び変色が観察されなかった。一方、Crを含有しないNi基合金(M400)や、アルミニウム合金(A5052)、Ni単体及び炭素鋼においては、金属基材の腐食及び変色が観察された。

試験環境中において、本実施例の金属基材とAuメッキ膜とで局部電池が形成される結果、金属基材の露出する表面に不動態膜が形成されたからだと考えられる。

【0042】

次に、金属基材の材質として、SUS304を採用して、帯状の金属基材の表面に、前述の方法と同様の方法により、Au膜を100nm形成した。そして、該帯状の金属基材を、セパレータの形状に方法を変えて切断し、セパレータを作製した。得られたセパレータの切断面において、金属基材の露出している面の幅を調べたところ、表2に示すようになった。そして、これらのセパレータに対して、前述と同様の腐食試験を行った。結果を表2に合わせて示す。

【0043】

【表2】

露出している面の幅	耐食性
0.05mm	○
0.1mm	○
0.2mm	○
0.5mm	○
1.0mm	○
2.0mm	×
5.0mm	×

【0044】

表2より、セパレータの切断面において、金属基材が露出している面の幅が1mmを超えるものは、金属基材の腐食が観察されたが、金属基材の露出している面の幅が1mm以下のものは、金属基材の腐食が全く観察されなかった。

【0045】

次に、金属基材の材質として、SUS316L、SUS304L及びSUS4

30の3種類を選択し、板厚0.2mm、50mm×40mmの金属基材に、膜厚100nmのAuメッキ膜を、その被覆率を、5%、10%、20%、50%、70%、90%と変えて形成した。そして、前述と同様の腐食試験を行って、金属基材が露出する領域における腐食及び変色を観察した。その結果、不働態形成能(WCr+3.3WMo)の大きいSUS316Lでは、被覆率が5%で腐食及び変色が観察されたが、10%以上では観察されなかった。一方、これよりも不働態形成能が低いSUS304Lにおいては、被覆率20%以上で腐食が観察されず、さらに不働態形成能が低いSUS430では、被覆率が70%以上で腐食が観察されなくなった。つまり、防食に必要なAuメッキ膜の形成量は、金属基材の不働態形成能に大きく依存し、金属基材の材質を選択することにより、Auの使用量をさらに低減させることができる。

【0046】

さらに、金属基材の材質として、SUS316Lを採用して、Auメッキ膜を全面に、その膜厚を0.5nm、1nm、3nm、5nm、10nm、50nm、100nm、500nm、1000nmと変えた帯状の金属基材を用意した。そして、この金属基材をセパレータの形状に成形して、前述の腐食試験を行った。その結果、膜厚が0.5nmでは、金属基材の露出領域において腐食及び変色が観察されたが、膜厚が1nm以上では、腐食及び変色は観察されなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料電池の一構成例を示す概略図。

【図2】

本発明の燃料電池用金属部材の一構成例を示す概略図。

【図3】

金属基材の表面にAu膜を形成するための装置を示す概略図。

【図4】

本発明の製造方法の概念的に示す模式図。

【図5】

帯状部材の切断方法の一例を説明する図

【図 6】

帯状部材の切断方法の一例を説明する図

【図 7】

ある金属基材の電位—pH 図及び分極曲線図を用いて金属基材の腐食が防止される機構を説明した図。

【図 8】

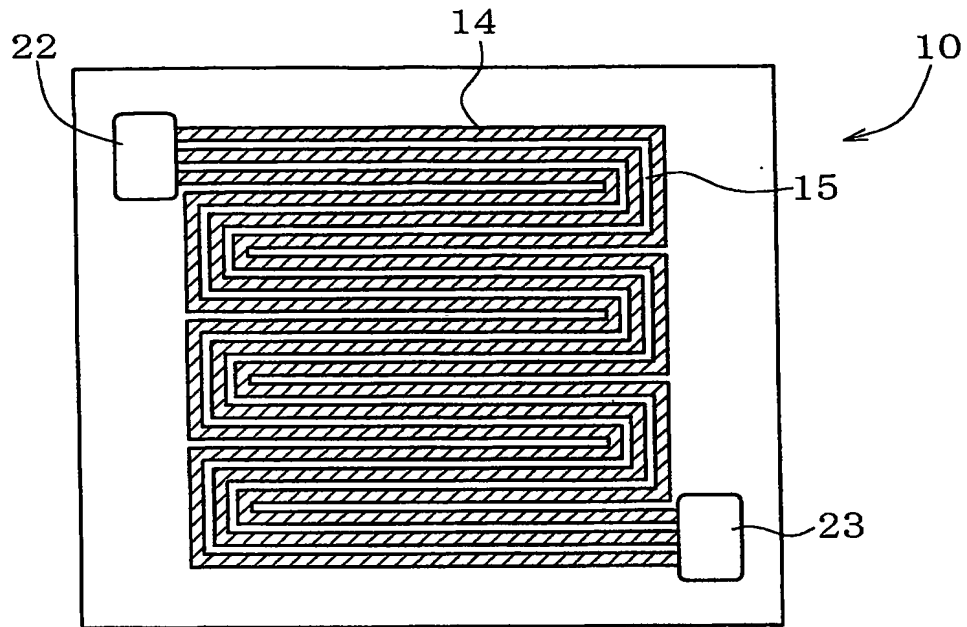
セパレータの表面と、Au 膜とを接触させる一形態を示す模式図。

【符号の説明】

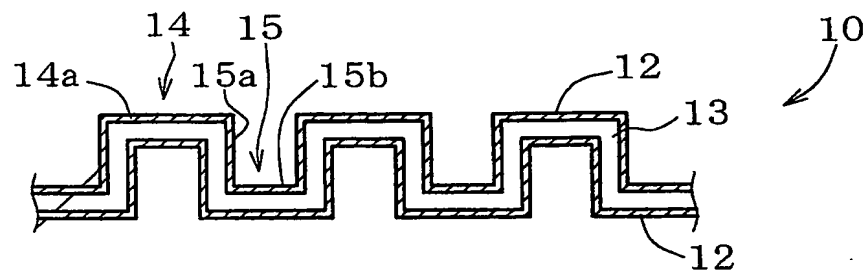
- 1、U 燃料電池
- 2、4 電極
- 3 固体高分子膜
- 5 セル本体
- 10 セパレータ
- 12 Au 膜 (Au メッキ膜)
- 13、17 金属基材
- 14 凸部
- 14a 凸部の先端面
- 15 凹部
- 18 切断予定線
- 21 ガス流通路

【図 2】

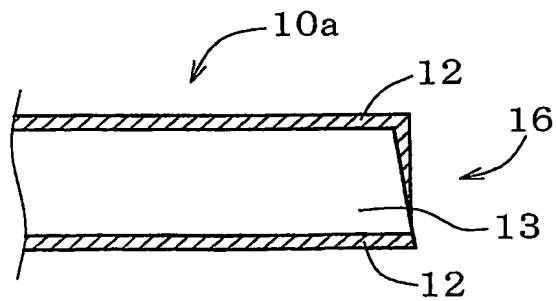
(a)



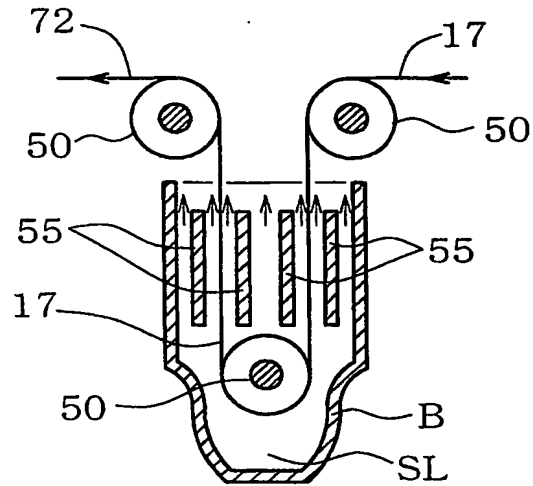
(b)



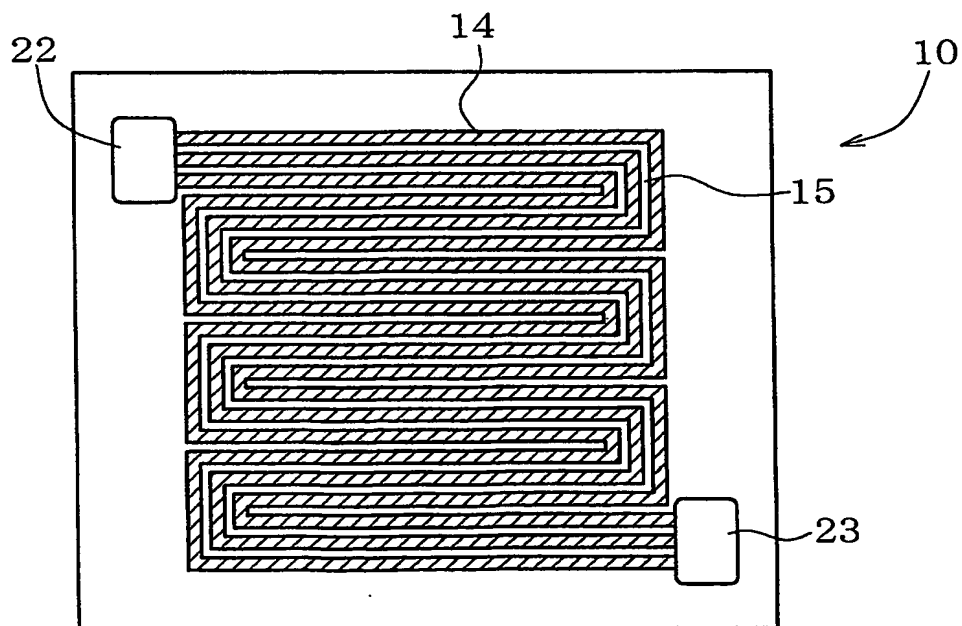
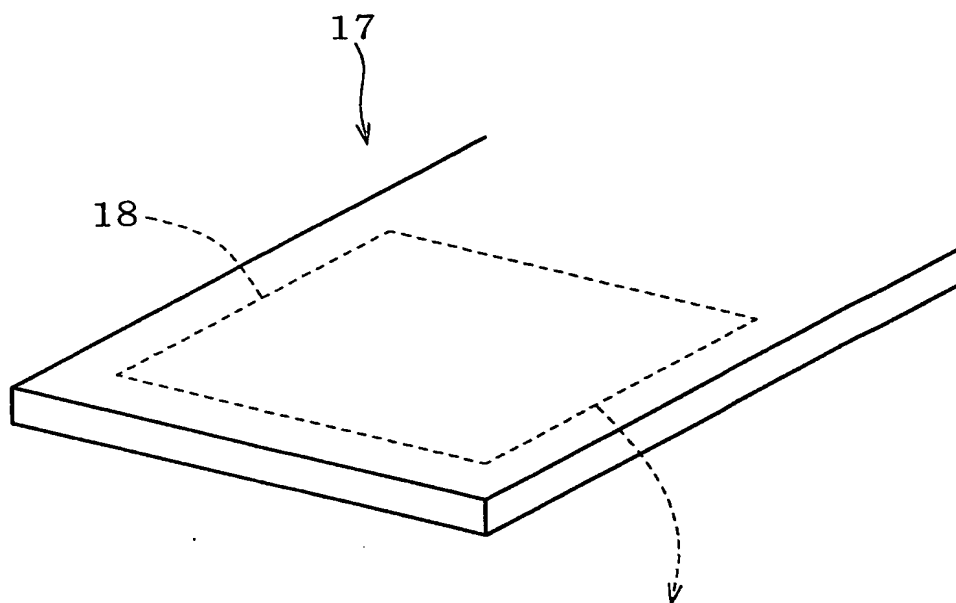
(c)



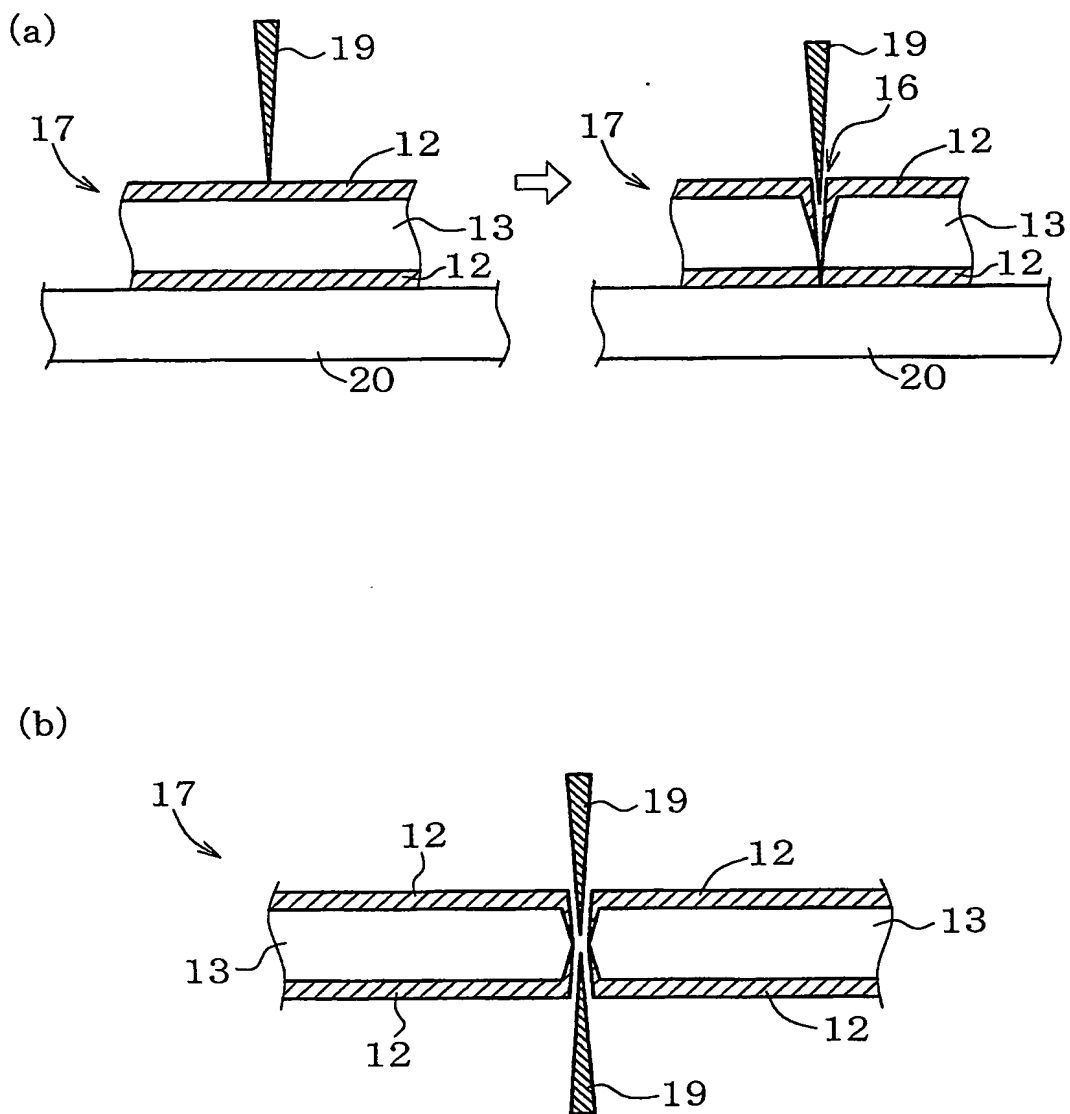
【図 3】



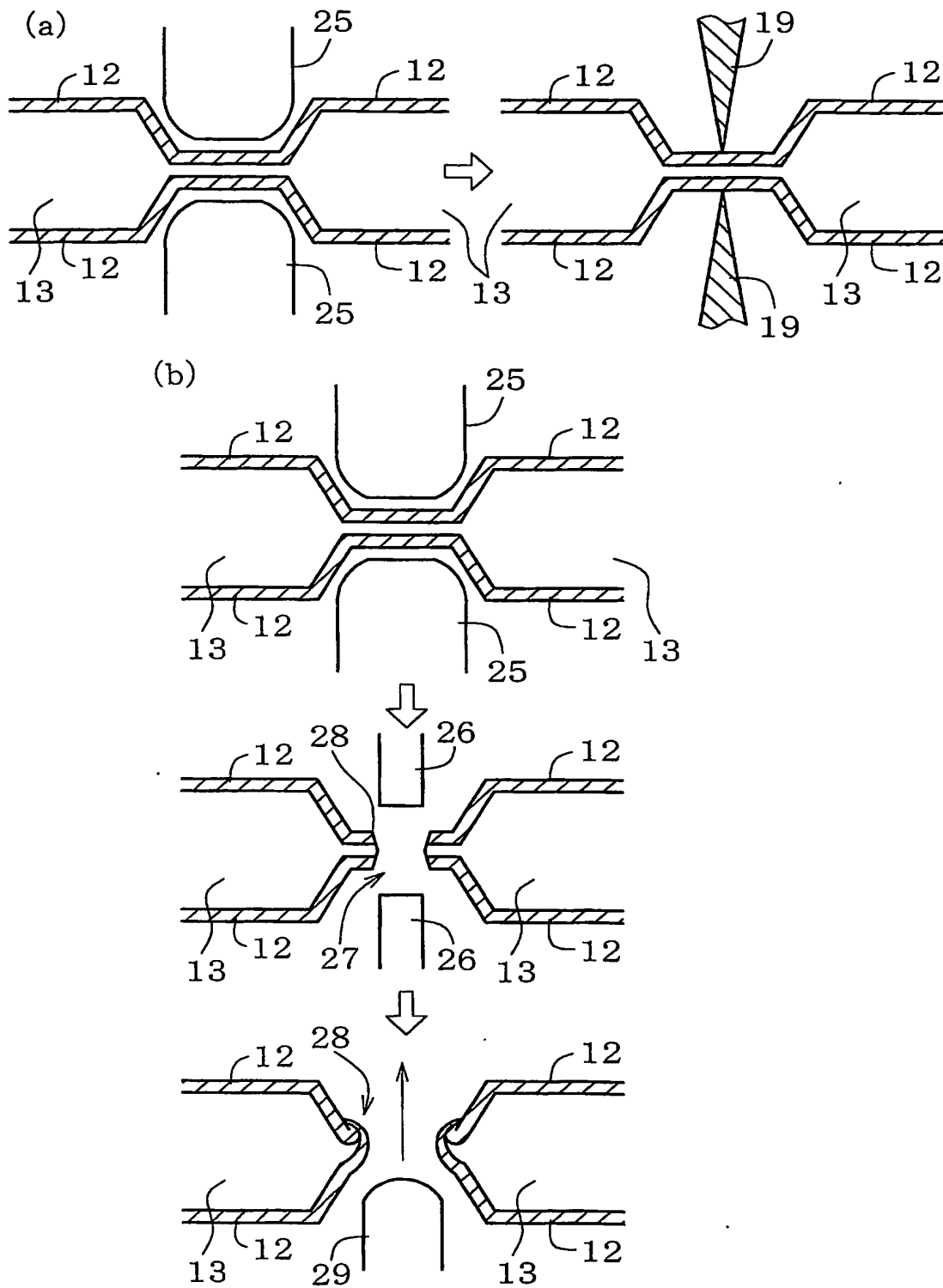
【図 4】



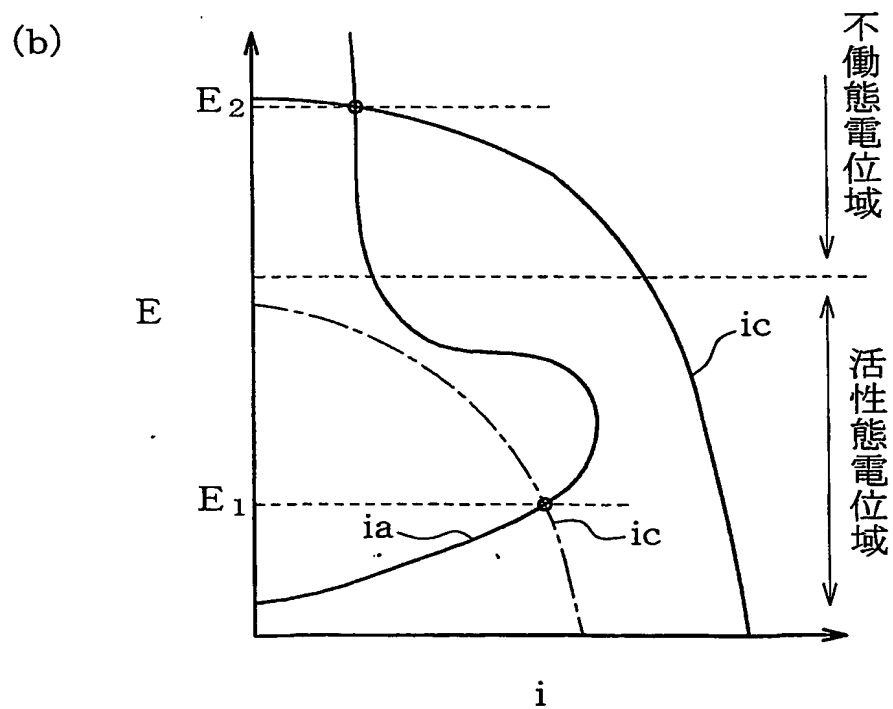
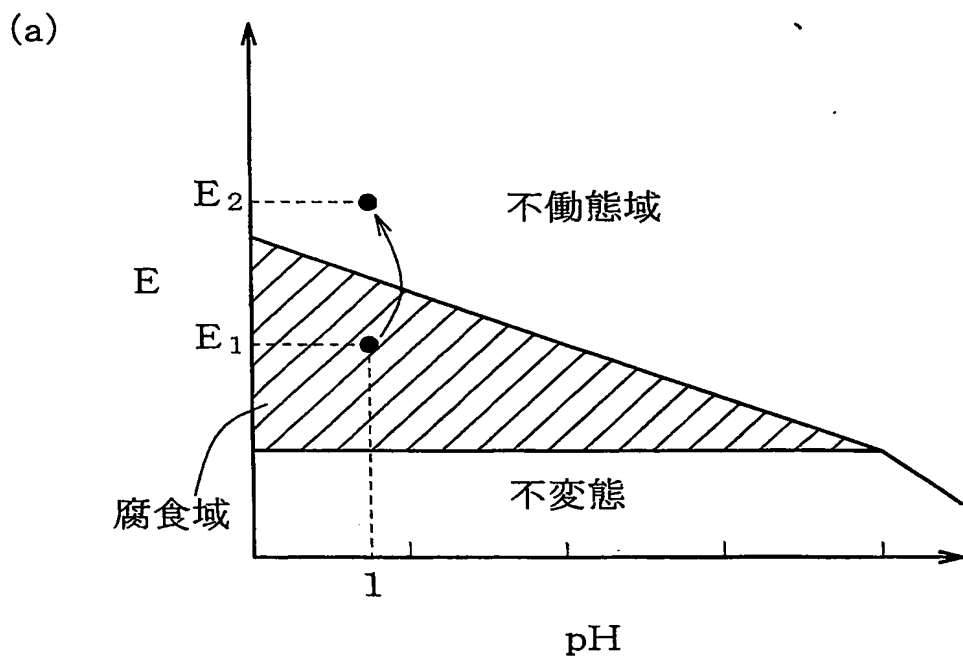
【図 5】



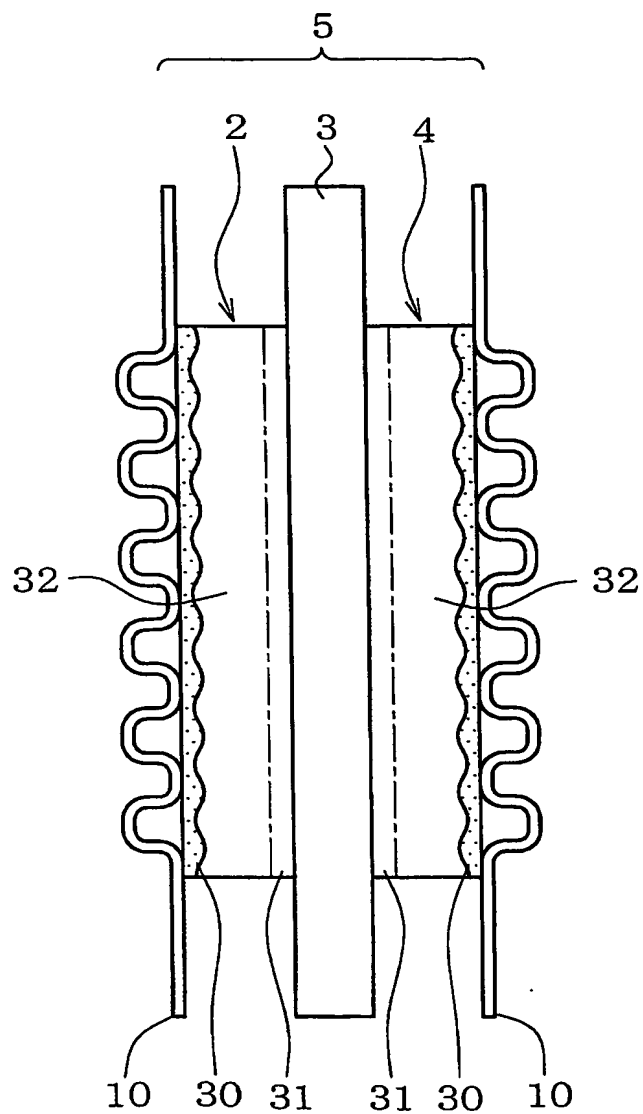
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な防食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用金属部材及びその製造方法を提供し、さらにこの燃料電池用金属部材を有する燃料電池を提供する。

【解決手段】 Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材13の表面に、Auメッキ膜12を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線18に沿って切断加工することにより成形する。このように形成されたセパレータ10は、主表面10aにAuメッキ膜12が形成されるとともに、該主表面10aに続く端面16が切断面16とされる。そして、切断面16の一部で金属基材13が露出し、その露出している面の幅が1mm以下とされる。

【選択図】 図2

特願 2002-239723

出願人履歴情報

識別番号

[000003713]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

氏 名

大同特殊鋼株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.